

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-047508

(43)Date of publication of application : 26.02.1993

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

H01C 17/00

(21)Application number : 03-224849

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.1991

(72)Inventor : SANO HARUNOBU

HAMACHI YUKIO

SAKABE YUKIO

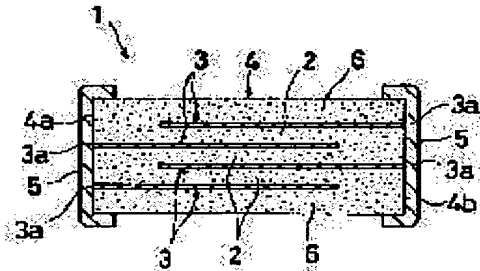
(54) LAMINATED SEMICONDUCTOR PORCELAIN AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title laminated semiconductor porcelain and its manufacturing method in which the cost of material can be cut down, the value of resistance can be reduced, the generation of breakage and cracks during production can be represented and the irregularity of resistance value can also be made small.

CONSTITUTION: The title laminated type semiconductor porcelain 1 is composed of a sintered body 4, which is formed by laminating a plurality of internal electrodes 3 with a semiconductor porcelain layer 2 having positive resistance temperature characteristics and interposed between them, and an external electrode 5 which is formed in such a manner that it is electrically connected to the edge faces 3a of the internal electrodes 3. Nickel or a nickel alloy is used for the internal electrodes 3.

Also, when the laminated semiconductor porcelain 1 is manufactured, after a ceramic green sheet 2, to be used for the semiconductor porcelain having positive resistance temperature characteristics, and the paste 3 for the internal electrode, consisting of nickel or a nickel alloy, have been laminated alternately, a sintered body 4 is formed by integrally firing the laminated body in a reducing atmosphere, and then the calcined body 4 is oxidation-treated again.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.12.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration].

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-01767

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 07.01.2000

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 4 7 5 0 8

(43) 公開日 平成5年(1993)2月26日

(51) Int. Cl.⁵

H 0 1 C 7/02
17/00

識別記号

庁内整理番号

7371-5 E

A 9058-5 E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-224849

(22) 出願日 平成3年(1991)8月8日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 佐野 晴信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者 浜地 幸生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者 坂部 行雄

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

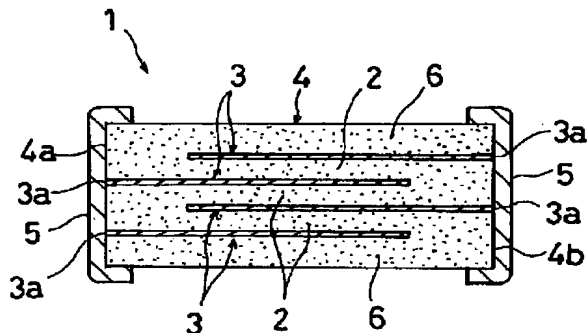
(74) 代理人 弁理士 下市 努

(54) 【発明の名称】 積層型半導体磁器及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 材料コスト、及び抵抗値を低くでき、かつ製造時の割れやクラックの発生を防止できるとともに、抵抗値のばらつきを小さくできる積層型半導体磁器及びその製造方法を提供する。

【構成】 複数の内部電極3を正の抵抗温度特性を有する半導体磁器層2に介在させて積層してなる焼結体4と、上記内部電極3の一端面3aに電気的に接続されるように形成された外部電極5とを備える積層型半導体磁器1を構成する。そして、上記内部電極3にニッケル、又はニッケル合金を採用する。また、上記積層型半導体磁器1を製造する場合、上記正の抵抗温度特性を有する半導体磁器用セラミックグリーンシート2とニッケル、又はニッケル合金からなる内部電極用ペースト3とを交互に積層した後、該積層体を還元性雰囲気中で一体焼成して焼結体4を形成し、この後該焼結体4を再酸化処理する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の内部電極を正の抵抗温度特性を有する半導体磁器層に介在させて積層してなる焼結体と、上記内部電極の一端面に電氣的に接続されるように形成された外部電極とを備える積層型半導体磁器において、上記内部電極がニッケル、又はニッケル合金からなることを特徴とする積層型半導体磁器。

【請求項2】 正の抵抗温度特性を有する半導体磁器用セラミックグリーンシートとニッケル、又はニッケル合金からなる内部電極用ペーストとを交互に積層して積層体を形成した後、該積層体を還元性雰囲気中で一体焼成して焼結体を形成し、しかる後該焼結体を再酸化処理することを特徴とする積層型半導体磁器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気抵抗値が温度によって変化する正の抵抗温度特性を有する積層型半導体磁器に関し、特に材料コスト、及び抵抗値を低くできるとともに、製造時の割れやクラックの発生を防止でき、さらには抵抗値のばらつきを小さくできるようにした構造及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 正の抵抗温度特性（PTC）を有するチタン酸バリウム系半導体磁器は、例えば定温度発熱用素子、電流制限用素子、温度制御素子等として広く使用されている。また、上記半導体磁器においては、その用途を拡大するために低抵抗化が要求されており、このような低抵抗素子として、従来、積層構造の半導体磁器が提案されている。この積層型半導体磁器は、半導体磁器層と内部電極とを交互に積層してなる焼結体の両端面に、上記内部電極に接続される外部電極を形成して構成されている。このような積層型半導体磁器を製造する場合、従来、以下の各方法がある。

① 複数のセラミックグリーンシートの上面に、Pd、Pt等の貴金属材料からなる導電ペーストを印刷して内部電極を形成し、この後内部電極と上記グリーンシートとが交互に重なるよう積層して積層体を形成した後、該積層体を高温焼成して焼結体を得る。

② また、上記各セラミックグリーンシートを焼成して焼結板を形成し、該焼結板の上面に内部電極用の導電ペーストを印刷した後、上記焼結板を重ね、この後熱処理することにより内部電極を焼き付けて焼結板とともに一体化する。

③ さらに、特開昭61-15302号公報には、グリーンシートの上面に、セラミック粉末とカーボン、ワニスとを混合してなるペーストを印刷して内部電極に対応する電極部を形成し、これを積層した後一体焼結して上記電極部にポーラス層を形成し、この焼結体のポーラス層に鉛、錫等の低融点金属からなる卑金属を加圧注入して内部電極を形成する方法がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記従来の各方法により製造された積層型半導体磁器では、以下の問題点がある。上記①の積層体を一体焼結する方法は、高温焼成に対応するために電極材料として耐熱性の高いPd、Pt等の貴金属を使用することから、材料コストが上昇するとともに、貴金属材料と半導体磁器層との界面にショットキーバリアが生じ、この結果抵抗値が増大する。また、上記②の焼成した焼結板に導電ペーストを印刷して内部電極を焼き付ける方法は、積層数を増やすために焼結板の厚さを薄くする場合、導電ペーストの印刷時に割れやクラックが生じ易い。さらに、上記③のポーラス層に卑金属を注入して内部電極を形成する方法は、上記貴金属を使用する場合に比べて材料コストを低減できるとともに、オーミック性接触が得られることから抵抗値を低くすることができる。しかしながら、カーボン、ワニスを燃焼させてポーラス層を形成する際に、該ポーラス層の厚さや空隙率が不均一となり易く、均一な内部電極が得られない場合があり、その結果抵抗値にばらつきが生じる。

【0004】 本発明は上記従来の状況に鑑みてなされたもので、上記各製造方法による問題点を解消して材料コスト、及び抵抗値を低くできるとともに、製造時の割れやクラックの発生を防止でき、さらに抵抗値のばらつきを小さくできる積層型半導体磁器及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本件発明者らは、貴金属に代わる電極用金属材料について検討したところ、半導体磁器の焼成温度より融点が高く、しかも安価でオーミック性接触が得られるものとしてニッケルが適していることを見出した。またこのニッケルを採用し、これを還元性雰囲気中で一体焼成した後、再酸化処理することによってキュリー点以上での抵抗値が急激に変化することを見出し、本発明を成したものである。そこで請求項1の発明は、複数の内部電極を正の抵抗温度特性を有する半導体磁器層に介在させて積層してなる焼結体と、上記内部電極の一端面に接続されるように形成された外部電極とを備える積層型半導体磁器において、上記内部電極がニッケル、又はニッケル合金からなることを特徴としている。また請求項2の発明は、上記積層型半導体磁器の製造方法であって、正の抵抗温度特性を有する半導体磁器用セラミックグリーンシートとニッケル、又はニッケル合金からなる内部電極用ペーストとを交互に積層して積層体を形成した後、該積層体を還元性雰囲気中で一体焼成して焼結体を形成し、しかる後該焼結体を再酸化処理することを特徴としている。ここで、上記再酸化処理を行う場合は、積層体を焼成する際の焼成雰囲気より高い酸素分圧下で、かつ焼成温度より低い温度で行うのが望ましい。また、上記外部電極は、予め積層体に形成

し、この後一体焼成してもよく、あるいは焼成後の焼結体に形成してもよく、さらには再酸化処理した後に形成してもよい。さらにまた、上記外部電極に採用する金属材料としては、例えば、上記ニッケル、又はニッケル合金、ニッケル、銅又はこれらの合金、ガラスフリットを添加してなる銅、又は銅合金、あるいは銀、パラジウム又はこれらの合金が採用でき、特に限定されるものではない。

【0006】

【作用】請求項1に係る積層型半導体磁器によれば、内部電極にニッケル、あるいはニッケル合金を採用したので、従来の貴金属に比べて材料をコストを低減できるとともに、半導体磁器層とのオーミック性接触が得られることから抵抗値を低くできる。また、請求項2の発明に係る製造方法では、セラミックグリーンシートと内部電極用ペーストとを積層してなる積層体を一体焼成したので、従来の半導体磁器層を一旦焼成した後内部電極を形成する場合の割れやクラックを回避でき、半導体磁器層の厚さを薄くして積層数を増やすことができる。さらに、上記内部電極を均一に形成できるので、従来のポーラス層に卑金属を注入して内部電極を形成する場合のような抵抗値のばらつきを防止でき、品質に対する信頼性を向上できる。

【0007】

【実施例】以下、図示した実施例にもとづいて本発明を説明する。図1及び図2は本発明の一実施例による積層型半導体磁器及びその製造方法を説明するための図である。まず、請求項1の発明の一実施例による積層型半導体磁器について説明する。図において、1は本実施例の積層型半導体磁器である。この半導体磁器1は、チタン酸バリウムを主成分とする半導体磁器用セラミックグリーンシート2と内部電極用ペースト3とを交互に積層するとともに、これの上面、下面にダミー用セラミックグリーンシート6を重ねて積層体を形成し、該積層体を一体焼結して焼結体4を形成して構成されている。上記焼結体4の左、右端面4a、4bには上記内部電極3の一端面3aが交互に露出しており、他の端面は積層体の内側に位置して焼結体4内に埋設されている。また、上記焼結体4の左、右端面4a、4bには外部電極が被覆形成されており、該外部電極5は上記内部電極3の一端面3aに電気的に接続されている。

【0008】そして、上記内部電極用ペースト3はニッケル粉末、又はニッケル合金粉末からなる。また、上記焼結体4は、これの積層体を還元性雰囲気中にて高温焼成し、この後空気中にて再酸化処理を施すことによって形成されたものである。

【0009】次に、上記積層型半導体磁器1の具体的な製造方法について説明する。まず、具体的には、 $(\text{Ba}_{0.946}\text{Sr}_{0.05}\text{Y}_{0.04})\text{TiO}_3$ の組成となるように、 BaCO_3 、 TiO_2 、 SrCO_3 、及び Y_2O_3 を秤

量し、これに純水及びジルコニアボールとともにポリエチレン製ポットに充填して16時間粉碎混合した。この後、ろ過、乾燥して1100℃で2時間仮焼成し、仮焼成粉を得た。

【0010】上記仮焼成粉に、 $(\text{Ba}_{0.946}\text{Sr}_{0.05}\text{Y}_{0.04})\text{TiO}_3 + 0.002\text{Mn} + 0.012\text{Si}$ （モル比）となるようエチルシリケート $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ とマンガンアセチルアセトナト $(\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ を添加する。これにエタノールとトルエンの混合溶液と分散剤を添加し、これをジルコニアボールとともにポリエチレン製ポットに充填して8時間粉碎混合した後、これにポリビニルブチラル系バインダ、及び可塑剤を添加してさらに8時間混合した。これによりセラミックスラリーを準備した。

【0011】次に、上記セラミックスラリーをドクターブレード法によりセラミックグリーンシートを形成し、このグリーンシートを矩形状に打ち抜いて多数の半導体磁器用セラミックグリーンシート2、ダミー用セラミックグリーンシート6を準備した。

【0012】次いで、粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度のニッケル粉末からなる導電ペーストを作成し、このペーストを上記半導体磁器用セラミックグリーンシート2上面に内部電極用ペースト3を印刷した。この場合、上記内部電極用ペースト3の一端面3aのみがセラミックグリーンシート2の外縁に位置し、残りの端面はセラミックグリーンシート2の内側に位置するように形成した。

【0013】次に、図2に示すように、上記セラミックグリーンシート2と内部電極用ペースト3とが交互に重なり、かつ各内部電極用ペースト3の一端面3aがセラミックグリーンシート2の両外縁に交互に位置するように積層し、さらにこれの上面、下面にダミー用セラミックグリーンシート6を重ねた。次いでこれの厚さ方向に圧力を加えて熱圧着して積層体を形成した。

【0014】そして、上記積層体を N_2 雰囲気中にて350℃の温度に加熱してバインダを燃焼させた後、続いて酸素分圧 $10^{-9} \sim 10^{-12}\text{ MPa}$ の $\text{H}_2 - \text{N}_2$ 混合ガスを用いた還元性雰囲気中にて1320℃で1時間焼成して焼結体4を得た。

【0015】次に、上記焼結体4を再酸化処理した。この場合、上記焼成雰囲気より高い酸素分圧下で、かつ焼成温度より低い温度で行った。

【0016】最後に、上記焼結体4の左、右端面4a、4bに無電解メッキ法によりニッケル電極を形成し、さらにこの電極の表面に銀ペーストを塗布した後、 N_2 雰囲気中にて600℃の温度で焼き付けて外部電極5を形成した。これにより本実施例の積層型半導体磁器1が製造され、得られた積層型半導体磁器1の外形状は、長さ4.5mm、幅3.2mm、厚み1.2mmであり、半導体磁器層2の厚みは $120\text{ }\mu\text{m}$ である。また有効半導体磁器層の総数は5である。

【0017】このように本実施例によれば、内部電極3にニッケル金属を採用し、積層体を還元性雰囲気中にて焼成した後、再酸化処理を施したので、従来の内部電極に貴金属を採用した場合に比べて材料をコストを低減でき、また半導体磁器層2とのオーミック性接触が得られることから抵抗値を低くできる。また、上記セラミックグリーンシート2と内部電極用ペースト3とを積層した後一体焼成したので、従来のセラミックグリーンシートを一旦焼成して焼結板を形成する場合のような割れやク

ラックの発生を回避でき、半導体磁器層2の厚さを薄くして積層数を増大することができる。さらに、ニッケル粉末からなる導電ペーストをセラミックグリーンシート2にスクリーン印刷して内部電極3を形成したので、厚さを均一化でき、それだけ抵抗値のばらつきを防止でき、品質に対する信頼性を向上できる。

【0018】

【表1】

No.	再酸化条件	25℃での抵抗値
1	大気中 800℃ 1hr処理	3.2Ω
2	大気中 850℃ 1hr処理	4.5Ω
3	大気中 900℃ 0.5hr処理	9.4Ω
4	$P_{O_2} = 10^{-5} \text{atm}$ 中 1100℃ 1hr処理	1.0Ω

【0019】表1及び図3は本実施例の効果を確認するためにに行った試験結果を示す。この試験は、本実施例の製造方法により積層型半導体磁器を作成し、これの25℃から200℃までの抵抗値の変化を測定した。また、上記製造工程における再酸化処理の条件を表1に示した。なお、比較するために再酸化処理をしていない試料についても同様の測定を行った。表1からも明らかなように、再酸化処理を行った各本実施例試料 No. 1～No. 4は、25℃の室温における抵抗値はいずれも1.0～9.4Ωと低く、満足できる値が得られている。また、図3からも明らかなように、再酸化処理を行っていない比較試料では、キュリー点温度（約125℃）以上での抵抗値の変化は見られない。これに対して、各本実施例試料 No. 1～No. 4では、キュリー点温度以上での抵抗変化率（ ρ_{\max}/ρ_{25} ）の値が急激に高くなっており、実用上必要される値の数倍を越えていることがわかる。

【0020】

【発明の効果】以上のように請求項1の発明に係る積層型半導体磁器によれば、内部電極にニッケル、又はニッケル合金を採用し、また請求項2の発明に係る製造方法によれば、正の抵抗温度特性を有する半導体磁器用セラ

ミックグリーンシートとニッケル、又はニッケル合金からなる内部電極用ペーストとを交互に積層した後、還元性雰囲気中で一体焼成し、この後再酸化処理したので、材料コストを低減できるとともに、抵抗値を低くでき、かつ割れやクラックを防止でき、さらには均一な内部電極を形成でき、ひいては抵抗値のばらつきを解消できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による積層型半導体磁器及びその製造方法を説明するための断面図である。

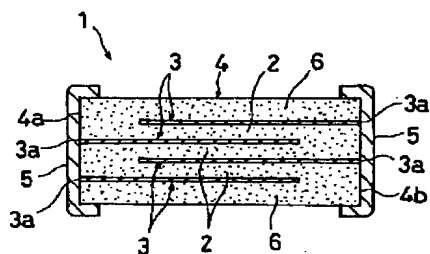
【図2】上記実施例の製造方法を説明するための分解斜視図である。

【図3】上記実施例の積層型半導体磁器の抵抗値と温度との関係（抵抗温度曲線）を示す特性図である。

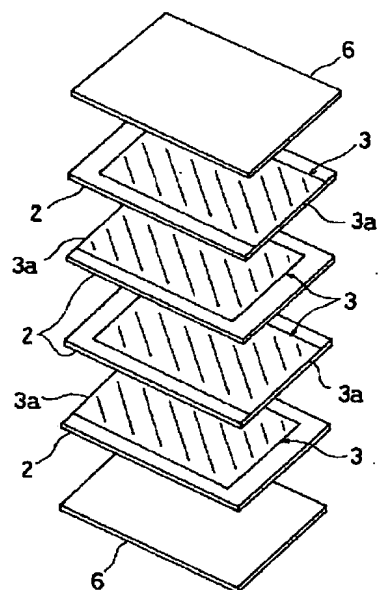
【符号の説明】

- 1 積層型半導体磁器
- 2 半導体磁器層
- 3 内部電極
- 3a 内部電極の一端面
- 4 焼結体
- 5 外部電極

【図1】



【図2】



【図3】

